

**POLYMERIZATION OF alpha-OLEFIN**

Patent Number: JP63199703  
Publication date: 1988-08-18  
Inventor(s): KIOKA MAMORU; others: 01  
Applicant(s): MITSUI PETROCHEM IND LTD  
Requested Patent: ☐ JP63199703  
Application Number: JP19870032508 19870217  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F10/00; C08F4/64  
EC Classification:  
Equivalents: JP2098100C, JP8013858B

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To make it possible to perform polymerization with a higher catalyst activity without detriment to the stereoregularity of the obtained polymer, by polymerizing an alpha-olefin by using a catalyst formed by contacting a highly active solid titanium catalyst component with other catalyst components in an inert medium in the absence of any alpha-olefin.

**CONSTITUTION:**An alpha-olefin is polymerized by using a catalyst formed by contacting a highly active solid titanium catalyst component (A) essentially consisting of magnesium, titanium, a halogen and an electron donor with a catalyst component of an organometallic compound (B) of a Group I-III metal of the periodic table, an organohalogen compound catalyst component (C) and a catalyst component (D) of an organosilicon compound or an amine of a high steric hindrance in an inert medium in the absence of any alpha-olefin. Examples of component (C) include organohalogen compounds comprising a 1-20C hydrocarbon group and a halogen group such as chlorine, bromine, iodine or fluorine.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-199703

⑤ Int. Cl.

C 08 F 10/00  
4/64

識別記号

MFG  
1 0 1

庁内整理番号

8319-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑭ 発明の名称  $\alpha$ -オレフィンの重合方法

⑰ 特 願 昭62-32508

⑱ 出 願 昭62(1987)2月17日

⑲ 発 明 者 木 岡 護 山口県岩国市室の木町1丁目2番3号

⑲ 発 明 者 柏 典 夫 山口県岩国市室の木町1丁目2番9号

⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
会社

⑲ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

 $\alpha$ -オレフィンの重合方法

## 2 特許請求の範囲

(1) (A) マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分とする高活性チタン固体触媒成分、

(B) 周期律表第1族ないし第3族金属の有機金属化合物触媒成分、および

(C) 有機ハロゲン化合物触媒成分、および

(D) 有機硅素化合物または立体障害の大きいアミン類からなる触媒成分

を不活性媒体中で $\alpha$ -オレフィンの不存在下に接触させることによつて形成される触媒を用いて、 $\alpha$ -オレフィンを重合させることを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法。

## 3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、 $\alpha$ -オレフィンの重合方法に関し、とくに立体規則性に優れたポリ $\alpha$ -オレフィンを高い触媒活性で製造することができる方法に関する。さらに詳細には、立体規則性に優れた高活性触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを重合する方法において、立体規則性を低下させることなく、さらに高活性化を達成することのできる方法に関する。  
[従来技術]プロピレン、1-ブテンなどの $\alpha$ -オレフィンを立体規則性触媒の存在下に重合し、結晶性ポリオレフィンを製造する方法は多くの先行技術に提案されて公知である。これらの重合方法のうちで、(a)マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする高活性チタン固体触媒成分、(b)有機金属化合物触媒成分および(c)電子供与体触媒成分から形成される触媒の存在下に $\alpha$ -オレフィンを重合させることにより高立体規則性の重合体が高い触媒活性で得られる方法も多くの先行技術に提案されており、これらの方法は重合後の重合体から触媒および非晶質重合体を除去する必要がない優れた重合方法として工業的規模で採用されている。しかしながら、当該技術分野において

も合理化技術に対する要望は著しく、さらに高活性化された重合技術が求められている。

一方、本出願人はすでに特公昭57-31726号公報にはマグネシウムハロゲン化合物・チタンハロゲン化合物複合体を有機酸エステルおよびチタン化合物で処理することによつて得られるチタン触媒成分と周期律表第1族ないし第3族金属の有機金属化合物の存在下に $\alpha$ -オレフィンを重合する方法を提案し、特公昭56-45403号公報にはマグネシウムハロゲン化合物・チタンハロゲン化合物複合体の存在下に、チタン化合物と周期律表第1ないし第3族金属の有機金属化合物を反応させて得られる固体触媒成分(A)及び周期律表第1ないし第3族金属の有機金属化合物成分(B)よりなる触媒の存在下にオレフィンを重合する方法を提案している。しかしながら、これらの方法ではいずれも重合活性および立体規則性が低く、これらの性能のさらに優れた重合方法が求められている。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明発明によれば

- (A) マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分とする高活性チタン固体触媒成分、
- (B) 周期律表第1族ないし第3族金属の有機金属化合物触媒成分、
- (C) 有機ハロゲン化合物触媒成分、および
- (D) 有機能素化合物または立体障害の大きいアミン類からなる触媒成分

を不活性媒体中で $\alpha$ -オレフィンの不存在下に接触させることによつて形成される触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを重合させることを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法が提供される。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において重合という語は単独重合のみならず共重合を包含した意味で用いられることがあり、また重合体という語は単独重合体のみならず共重合体を包含した意味で用いられることがある。

本発明で用いるチタン触媒成分(A)は、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び後記する特定の電

本発明者らは、 $\alpha$ -オレフィンの重合分野の技術が上記の状況にあることを認識し、従来から提案されている(a)マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする高活性チタン固体触媒成分、(b)有機金属化合物触媒成分および(c)電子供与体触媒成分から形成される触媒の存在下に $\alpha$ -オレフィンを重合させる方法において、立体規則性を低下させることなくさらに触媒の高活性化を達成することのできる方法について鋭意検討した結果、(A)マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする高活性チタン固体触媒成分、(B)周期律表第1族ないし第3族金属の有機金属化合物触媒成分、(C)有機ハロゲン化合物触媒成分および(D)有機能素化合物または立体障害の大きいアミン類から成る触媒成分、を不活性媒体中で $\alpha$ -オレフィンの不存在下に接触させることによつて形成される触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを重合させることによつて、上記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

[問題点を解決するための手段]および[作用]

子供与体を必須成分とする高活性触媒成分である。

このチタン触媒成分(A)は市販のハロゲン化マグネシウムに比し、微結晶の小さなハロゲン化マグネシウムを含み、通常、その比表面積が約 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好適には約40ないし約1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは約80ないし約800 $\text{m}^2/\text{g}$ 程度あつて、室温におけるヘキサン洗浄によつて実質的にその組成が変わることがない。該チタン触媒成分(A)において、ハロゲン/チタン(原子比)が約5ないし約200、とくには約5ないし約100、後記電子供与体/チタン(モル比)が約0.1ないし約10、とくに約0.2ないし約6、マグネシウム/チタン(原子比)が約2ないし約100、とくには約4ないし約50程度のものが好ましい。該成分(A)はまた、他の電子供与体、金属、元素、官能基などを含んでいてもよい。また有機又は無機の希釈剤、例えばケイ素化合物、アルミニウム、ポリオレフィン等を含含有していてもよい。

このようなチタン触媒成分(A)は、例えばマグネシウム化合物(もしくはマグネシウム金属)、電

子供与体及びチタン化合物の相互接触によつて得られるか、場合によつては、他の反応試剤、例えばケイ素、リン、アルミニウムなどの化合物を使用することができる。

かかるチタン触媒成分、(A)を製造する方法としては、例えば、特開昭50-108385号、同50-126590号、同51-20297号、同51-28189号、同51-64586号、同51-92885号、同51-136625号、同51-87489号、同52-100596号、同52-147688号、同52-104593号、同53-2580号、同53-40093号、同53-43094号、同55-135102号、同56-135103号、同56-811号、同56-11908号、同56-18606号、同58-83006号、同58-138705号、同58-138706号、同58-138707号、同58-138708号、同58-138709号、同58-138710号、同58-138715号、同60-23404号、同61-2

(4) (1)や(2)で得られるものに電子供与体及びチタン化合物を反応させる。

(5) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物を、電子供与体、粉砕助剤等の存在下又は不存在下、及びチタン化合物の存在下に粉砕し、電子供与体及び／又は有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに得た固体をハロゲン又はハロゲン化合物又は芳香族炭化水素で処理する。但し、上記電子供与体を少なくとも一回は使用する。

(6) 前記(1)～(4)で得られる化合物をハロゲン又はハロゲン化合物又は芳香族炭化水素で処理する。

これらの調製法の中では、触媒調製において、液状のハロゲン化チタンを使用したものあるいはチタン化合物使用後、あるいは使用の際にハロゲン化炭化水素を使用したものが好ましい。

本発明の高活性チタン触媒成分(A)の構成成分となることのできる電子供与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カル

1109号、同61-37802号、同61-37803号、同55-152710号などの各公報に開示された方法に準じて製造することができる。これらチタン触媒成分(A)の製造方法の数例について、以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物を、電子供与体、粉砕助剤等の存在下又は不存在下、粉砕し又は粉砕することなく、電子供与体及び／又は有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに得た固体と反応条件下に液相をなすチタン化合物と反応させる。但し、上記電子供与体を少なくとも一回は使用する。

(2) 還元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と、液状のチタン化合物を電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させる。

(3) (2)で得られるものに、チタン化合物を反応させる。

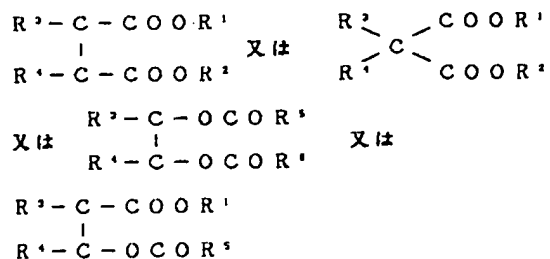
ボン酸、有機酸又は無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物の如き含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートの如き含窒素電子供与体などを例示することができる。

より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし18のアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、クミルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6ないし25のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3ないし15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクタールアルデヒド、ベ

ンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジ2-エチルヘキシル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、 $\gamma$ -ブチロラク

ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類；などを挙げるができる。これらの電子供与体は、2種以上用いることができる。

チタン燐炭成分に含有されることが望ましい電子供与体はエステルであり、さらに好ましいものは、一般式



(ここに $\text{R}^1$ は置換又は非置換の炭化水素基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ は水素又は置換又は非置換の炭化水素基、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ は、水素あるいは置換又は非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換又は非置換の炭化水素基である。又 $\text{R}^2$ と $\text{R}^4$ は互いに連結されていてもよい。上記 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ の置換の炭化水素基としては、N、O、Sなどの異原子を含

トン、 $\delta$ -バレロラクトン、クマリン、フラリド、炭酸エチレンなどのチタン燐炭成分に含有されることが望ましい後記エステルを含む炭素数2ないし30の有機酸エステル類；ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどの無機酸エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、フタル酸ジクロリドなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2ないし20のエーテル類；酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類；無水安息香酸、無水フタル酸などの酸無水物；メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類；アセトニトリル、

むもので、例えば $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{COOR}$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$ 、 $\text{NH}_2$ などの基を有するものである。)

で表わされる骨格を有するものが例示できる。

この中でとくに好ましいのは、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ の少なくとも一つが炭素数が2以上のアルキル基であるジカルボン酸のジエステルである。

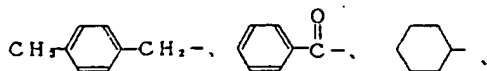
多価カルボン酸エステルとして好ましいものの具体例としては、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、 $\alpha$ -メチルグルタル酸ジイソブチル、マロン酸ジブチルメチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、アリルマロン酸ジエチルジイソブチルマロン酸ジエチル、ジノルマルブチルマロン酸ジエチルマレイン酸ジメチルマレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、 $\beta$ -メチルグルタル酸ジイソ

プロピル、エチルコハク酸ジアリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、シトラコン酸ジオクチル、シトラコン酸ジメチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル、1,2-シクロヘキサカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルのような脂環族ポリカルボン酸エステル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸モノノルマルブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸エチルノルマルブチル、フタル酸ジn-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジn-オクチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリ

ル類をあげることができる。

これらの多官能性エステルの中で好ましいのは、前述した一般式の骨格を有するものであり、さらに好ましくはフタル酸、マレイン酸、置換マロン酸などと炭素数2以上のアルコールとのエステルであり、とくに好ましくは、フタル酸と炭素数2以上のアルコールとのジエステルである。

チタン触媒成分に担持させることのできる他の電子供与体成分は、 $\text{RCOOR}'$  ( $\text{R}$ 、 $\text{R}'$  は置換基を有してよいヒドロカルビル基であつて、少なくともいずれかが分岐鎖状(脂環状を含む)又は環含有鎖状の基である)で示されるモノカルボン酸エステルである。例えば  $\text{R}$  及び  $\text{R}'$  又は  $\text{R}'$  として、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}$



エチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル、3,4-フランジカルボン酸などの異節環ポリカルボン酸エステルなどを挙げることができる。

また多価ヒドロキシ化合物エステルとして好ましいものの具体例としては、1,2-ジアセトキシベンゼン、1-メチル-2,3-ジアセトキシベンゼン、2,3-ジアセトキシナフタリン、エチレングリコールジビバレート、ブタンジオールジビバレートなどを挙げることができる。

ヒドロキシ置換カルボン酸のエステルの例としては、ベンゾイルエチルサリチレート、アセチルイソブチルサリチレート、アセチルメチルサリチレートなどを例示することができる。

チタン触媒成分中に担持させることのできる多価カルボン酸エステルの他の例としては、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジn-ブチル、セバシン酸ジn-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステ

$\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}-$ 、などの基であつてよい。 $\text{R}$  又は  $\text{R}'$  のいずれか一方が上記の如き基であれば、他方は上記の基であつてもよく、あるいは他の基、例えば直鎖状、環状の基であつてもよい。

具体的には、ジメチル酢酸、トリメチル酢酸、 $\alpha$ -メチル酪酸、 $\beta$ -メチル酪酸、メタクリル酸、ベンゾイル酢酸等の各種モノエステル、イソプロパノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、などのアルコールの各種モノカルボン酸エステルを例示することができる。

電子供与体としてはまた炭酸エステルを選択することができる。具体的には、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、フェニルエチルカーボネート、ジフェニルカーボネートなどを例示できる。

これらの電子供与体を担持させるに際し、必ずしも出発原料としてこれらを使用する必要はなく、チタン触媒成分の調製の過程でこれらに変化せしめうる化合物を用いて該調製の段階でこれら化合

物に変換せしめてもよい。

チタン触媒成分中には、他の電子供与体を共存させてもよいが、あまり多量に共存させると悪影響を及ぼすので少量に抑えるべきである。

本発明において、前記(A)固体チタン触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物は還元能を有する又は有しないマグネシウム化合物である。前者の例としてマグネシウム・炭素結合やマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物、例えばジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどあげられる。これらマグネシウム化合物は、例えば有機アルミニウム等との錯化合物の形で用いる事もでき、又、液状状

還元能を有するマグネシウム化合物から誘導したものあるいは、触媒成分の調製時に誘導したものであつてもよい。例えば還元能を有するマグネシウム化合物とポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール等の化合物との接触させる事により還元能を有しないマグネシウム化合物に変化せしめる方法が挙げられる。また、該マグネシウム化合物は他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であつてもよい。さらにこれらの化合物の2種以上の混合物であつてもよい。これらの中で好ましいマグネシウム化合物は還元能を有しない化合物であり、特に好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物、とりわけ塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムである。

本発明において、固体チタン触媒成分(A)の調製に用いられるチタン化合物としては種々あるが、通常 $Ti(OR)_gX_{4-g}$  (Rは炭化水素基、Xはハロゲン、 $0 \leq g \leq 4$ )で示される4価のチタン化合

態であつても固体状態であつてもよい。一方、還元能を有しないマグネシウム化合物としては塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、硫化マグネシウム、弗化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩などを例示することができる。また、これら還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した

物が好適である。より具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiI_4$ などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O n-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O iso-C_4H_9)_4$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O n-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(O iso-C_4H_9)_3Cl$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O n-C_4H_9)_4$ などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。これらの中で好ましいものはハロゲン含有チタン化合物、とくにテトラハロゲン化チタンであり、とくに好ましくは四塩化チタンである。これらのチタン化合物は単味で用いてよいし、混合物の形で用いてもよい。あるいは炭化水素やハロゲン炭化水素などに希釈して用いてもよい。

チタン触媒成分(A)の調製において、チタン化

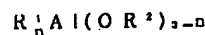
合物、マグネシウム化合物及び担持すべき電子供与体、さらに必要に応じて使用されることのある電子供与体、例えばアルコール、フェノール、モノカルボン酸エステルなど、ケイ素化合物、アルミニウム化合物などの使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、例えばマグネシウム化合物1モル当り担持すべき電子供与体0.05ないし5モル、チタン化合物0.05ないし500モル程度の割合とすることができる。

チタン燐媒成分を構成するハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素又はこれらの混合物をあげることができ、とくに塩素が好ましい。

本発明においては、以上の如くチタン固体燐媒成分(A)と、周期律表第1族ないし第3族金属の有機金属化合物燐媒成分、例えば有機アルミニウム化合物燐媒成分(B)及び後記する(C)成分および(D)成分の組合せ燐媒を用いてオレフィンの重合又は共重合を行う。

周期律表第1族ないし第3族金属の有機金属化合物燐媒成分(B)としては、(i)少なくとも分子内

前記の(i)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。一般式



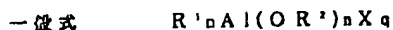
(ここでR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は前記と同じ。αは好ましくは1.5 ≤ α < 3の値である)。



(ここでR<sup>1</sup>は前記と同じ。Xはハロゲン、αは好ましくは0 < α < 3である)。



(ここでR<sup>1</sup>は前記と同じ。αは好ましくは2 ≤ α < 3である)。

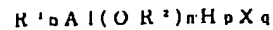


(ここでR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は前記と同じ。Xはハロゲン、0 < α ≤ 3、0 ≤ n < 3、0 ≤ q < 3で、α + n + q = 3である)

で表わされるものなどを例示できる。

(i)に属するアルミニウム化合物において、より具体的にはトリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリイソプレニルアルミニウムのようなトリアル

に1個のAl-炭素結合を有する有機アルミニウム化合物、例えば一般式



(ここでR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭素原子、通常1ないし15個、好ましくは1ないし4個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なってもよい。

Xはハロゲン、αは0 < α ≤ 3、nは0 ≤ n < 3、pは0 ≤ p < 3、qは0 ≤ q < 3の値であつて、しかもα + n + p + q = 3である)

で表わされる有機アルミニウム化合物、(ii)一般式



(ここでM<sup>1</sup>はLi、Na、Kであり、R<sup>1</sup>は前記と同じ)

で表わされる第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物、(iii)一般式



(ここでR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は前記と同じ。M<sup>2</sup>はMg、Zn、Cdである)

で表わされる第2族金属のジアルキル化合物などを挙げるることができる。

ケニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、R<sup>1</sup><sub>2</sub>Al(OR<sup>2</sup>)<sub>0.5</sub>などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミドのようなジアルキルアルミニウムハロゲンリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハロゲンリド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハロゲンリドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキル



アルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムである。

前記(i)に属する化合物としては、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ など、また前記(ii)に属する化合物として、ジエチル亜鉛、ジエチルマグネシウムなどを例示できる。またエチルマグネシウムクロリドのようなアルキルマグネシウムハライドも使用できる。これらの中ではとくにトリアルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムハライド、これらの混合物などを用いるのが好ましい。

本発明に用いることのできる(C)有機ハロゲン化合物触媒成分としては、炭素数1ないし20の炭化水素基と塩素、臭素、ヨウ素、フッ素などのハロゲン基とから成る有機ハロゲン化合物を例示

ブタン、1,3-ジクロロブタン、二塩化ペンタメチレン、二塩化ヘキサメチレンなどの飽和ジハロゲン誘導体、二塩化ビニリデン、1,2-ジクロロエチレンなどの不飽和ジハロゲン誘導体、その他クロロホルム、トリクロロプロパン、四塩化炭素など多ハロゲン誘導体を例示することができる。これら有機ハロゲン化合物のうちで、塩化物が好ましく、特に分岐鎖状炭化水素基含有塩化物が好ましい。

本発明において用いられる触媒成分[D]のうち有機硅素化合物としては一般に $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 又は $\text{Si}-\text{N}-\text{C}$ 結合を有し、例えばアルコキシシラン、アリーロキシシラン(aryloxysilane)などである。このような例として、式 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ (式中、 $0 \leq n \leq 3$ 、Rは炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基など、又はハロゲン、R'は炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシアルキル基など、但しn個のR、

することができる。

より具体的には塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化エチル、臭化エチル、ヨウ化エチル、フッ化プロピル、フッ化イソプロピル、塩化n-プロピル、塩化イソプロピル、臭化n-プロピル、臭化イソプロピル、ヨウ化イソプロピル、塩化n-ブチル、塩化sec-ブチル、塩化イソブチル、塩化tert-ブチル、臭化tert-ブチル、ヨウ化tert-ブチル、塩化n-アミル、塩化活性アミル、塩化イソアミル、塩化tert-アミル、塩化ネオペンチル、臭化イソアミル、臭化tert-アミル、塩化n-ヘキシル、臭化ヘキシル、塩化ヘプチル、塩化オクチル、塩化デシルなどのハロゲン化アルキル類、塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、塩化1-プロペニル、塩化イソプロペニル、臭化イソプロペニルなどの不飽和モノハロゲン誘導体、塩化メチレン、臭化メチレン、ヨウ化メチレン、塩化エチリデン、塩化エチレン、二塩化プロピリデン、二塩化プロピレン、二塩化イソプロピリデン、二臭化イソプロピリデン、1,2-ジクロロ

(4-n)個のOR'基は同一でも異なってもよい。)で表わされるケイ素化合物を挙げることができる。又、他の例としてはOR'基を有するシロキサン類、カルボン酸のシリルエステルなどを挙げることができる。又、他の例として、2個以上のケイ素原子が、酸素又は窒素原子を介して互いに結合されているような化合物を挙げることができる。以上の有機ケイ素化合物は $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合を有しない化合物と $\text{O}-\text{C}$ 結合を有する化合物を予め反応させておき、あるいは重合の場で反応させ、 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合を有する化合物に変換させて用いてもよい。このような例として、例えば $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合を有しないハロゲン含有シラン化合物又はシリコンハイドライドと、アルコキシ基含有アルミニウム化合物、アルコキシ基含有マグネシウム化合物、その他金属アルコラート、アルコール、ギ酸エステル、エチレンオキシド等との併用を例示することができる。有機ケイ素化合物はまた他の金属(例えばアルミニウム、スズなど)を含有するものであってもよい。

より具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ヒープチルメチルジメトキシシラン、ヒープチルメチルジエトキシシラン、ヒープミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス $\alpha$ -トリルジメトキシシラン、ビス $\alpha$ -トリルジメトキシシラン、ビス $\beta$ -トリルジメトキシシラン、ビス $\beta$ -トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエト

ルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビス $\beta$ -トリルジメトキシシラン、 $\beta$ -トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ケイ酸エチルなどが好ましい。

また前記立体障害の大きいアミン類としては、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2,2,5,5-テトラメチルピロリジン、あるいはこれらの誘導体、テトラメチルメチレンジアミンなどが好適である。該(D)成分は、他の化合物と付加化合物のような形にして用いることもできる。

本発明のオレフィンの重合方法に使用される触媒は、(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分を不活性媒体中でローオレフィンの不存在下に接触させることによつて形成される触媒である。各成分の接触順序により種々の接触方法が考えられるが、いずれの接触方法をも採用することがで

きる。オキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ヒープチルトリエトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシラン、iso-プロピルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサンなどであり、とりわけエチルトリエトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシラン、ヒープチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジフェニル

本発明の方法において、(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分を不活性媒体中で接触させる際の各成分の割合は次のとおりである。(A)成分のチタン1グラム原子に対する(B)成分の金属原子M<sub>1</sub>の割合は通常は1ないし50グラム原子、好ましくは2ないし30グラム原子の範囲にあり、(A)成分のチタン1グラム原子に対する(C)成分の割合は通常は0.1ないし10モル、好ましくは0.3ないし3モルの範囲にあり、(A)成分のチタン1グラム原子に対する(D)成分の割合は通常は0.3ないし10モル、好ましくは0.7ないし5モルの範囲である。

また、上記接触処理は不活性媒体中で実施される。該不活性媒体としては、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ガソリン、灯油、軽油などの脂肪族系炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭

化水素などを例示することができ、これらの2種以上の混合物からなる不活性媒体を使用することもできる。

さらに、上記接触処理の際の温度は通常は $-50$ ないし $100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-20$ ないし $30^{\circ}\text{C}$ であり、接触処理に要する時間は通常は1分ないし10時間、好ましくは5分ないし2時間の範囲である。

該接触処理はオレフィン成分の不存在下に実施され、その結果、本発明の方法において使用される触媒が懸濁液の状態で形成される。該触媒は懸濁液をそのまゝの状態で使用することもできるし、懸濁液から生成した触媒を分離して使用することもできる。

本発明のオレフィンの重合方法は上記接触処理によつて形成された触媒の存在下に実施される。オレフィンの重合反応は通常は前記例示した不活性媒体中で実施することもできるし、重合原料の $\alpha$ -オレフィン媒体中で実施することもできるし、これらの混合媒体中で実施することもできる。重

インの重合または共重合に本発明の方法を適用するのが好ましい。

本発明の方法において、オレフィンの重合は気相であるいは液相、たとえばスラリー状で行われる。スラリー重合においては、不活性炭化水素を溶媒としてもよいし、オレフィン自身を溶媒とすることもできる。重合に際しては、前記(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分の予備接触処理によつて形成された触媒のみを用いて重合を行うこともできるし、前記(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分の予備接触処理によつて形成された触媒に加えてさらに(B)成分、(D)成分または(B)成分と(D)成分の混合成分を追加した重合を行うこともできる。

本発明の方法において、重合反応系に存在する各触媒成分の割合は前記触媒成分(A)についてはTi原子に換算して約0.001ないし約0.5ミリグラム原子/g、とくには約0.005ないし約0.5ミリグラム原子/gであり、前記触媒成分(B)については前記触媒成分(A)中のチタン原

合反応に際して上記接触処理で形成された触媒だけを使用することもできるし、上記接触処理で形成された触媒に加えて、さらに(B)成分、(C)成分および(D)成分の内の任意の1成分ないし3成分を接触させることもできる。この場合の接触処理はオレフィンの不存在下であつてもよいし、オレフィンの存在下であつてもよいしつかえない。

本発明の方法において重合に用いるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクタンなどであり、これらは単独重合のみならずランダム共重合あるいはブロック共重合を行うことができる。共重合に際しては、共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和化合物を共重合成分に選ぶことができる。これらのオレフィンのうちではプロピレンまたは1-ブテンまたは4-メチル-1-ペンテンの単独重合あるいはこれらのオレフィンと他のオレフィンの混合成分であつてプロピレンまたは1-ブテンを主成分とする(たとえば50モル%以上、好ましくは70モル%以上)混合オレフ

子1グラム原子に対して該(B)成分中の金属原子が約1ないし約2000グラム原子、好ましくは約5ないし約500グラム原子の範囲であり、前記触媒成分(D)については前記触媒成分(A)中のチタン原子1グラム原子に対して該(D)成分が約0.1ないし約500モル、好ましくは約0.5ないし100モルの範囲である。

重合反応において、前記予備接触処理によつて形成された触媒に加えて該触媒成分(B)を追加して重合を行う場合に、該(B)成分の割合は前記触媒成分(A)中のチタン原子1グラム原子に対して該(B)成分中の金属原子が約1ないし約2000グラム原子であり、好ましくは約10ないし約5000グラム原子の範囲である。同様に前記予備接触処理によつて形成された触媒に加えて該触媒成分(D)を追加して重合を行う場合に、該(D)成分の追加割合は前記触媒成分(A)中のチタン1グラム原子に対して約0ないし1000モル、好ましくは約0ないし約100モルの範囲である。

オレフィン重合温度は好ましくは約20ないし

約200℃、一層好ましくは約50ないし約120℃程度、圧力は常圧ないし約100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは約2ないし約50kg/cm<sup>2</sup>程度の加圧条件下で行うのが好ましい。重合は、回分式、連続式、連続式の何れの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件下の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

#### 〔発明の効果〕

本発明においては、とくに炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの立体規則性重合に適用した場合に、立体規則性指数の高い重合体を高触媒効率で製造することができる。さらに高活性であることに関連して、単位固体触媒成分当りの重合体収率が、同一の立体規則性指数の重合体を得る水準において従来提案のものより優れているので、重合体中の触媒残渣、とくにハロゲン含有量を低減させることができ、触媒除去操作の省略が可能であることは勿論のこと、成形に際し金型の発錆傾向を顕著に抑えることができる。

#### 〔実施例〕

び熱処理にて固体部を採取し、110℃デカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄充分洗浄する。以上の製造方法にて合成された固体Tiに触媒成分[A]はヘキサンスラリーとして保存すると同時に触媒のスラリー濃度も測定する。このうちの一部を乾燥して得られた固体Ti触媒成分[A]の組成はチタン2.4重量%、塩素5.6重量%、マグネシウム1.9重量%およびジイソブチルフラレート13.6重量%であった。

#### 〔Ti固体触媒成分[A]の予備処理〕

400mlの攪拌機付四ツ口ガラス製反応器に窒素雰囲気下精製ヘキサン100ml、トリエチルアルミニウム10ミリモル、ジフェニルジメトキシシラン2ミリモル、上記固体Ti触媒成分[A]2.0グラムおよびヒープナルクロライド0.5ミリモルを添加し、20℃で1時間攪拌混合した後、静置し上澄液の除去及び精製ヘキサンの添加から成る洗浄操作を2回行なった後、精製ヘキサンで再懸濁して触媒ビンに全量移液した。尚この際全体

次に実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

##### 〔固体Ti触媒成分[A]の調製〕

無水塩化マグネシウム7.14g(75mmol)、デカン38mlおよび2-エチルヘキシルアルコールを35.1ml(225mmol)を130℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸1.7g(11.3mmol)を添加し、130℃にて更に1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させる。この様にして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン200ml(1.8mol)中に1時間に亘つて全量滴下装入する。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでジイソブチルフラレート5.03ml(18.75mmol)を添加し、これより2時間同温度で攪拌下保持する。2時間の反応終了後熱処理にて固体部を採取し、この固体部を275mlのTiCl<sub>4</sub>にて再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行う。反応終了後、再

の容量の測定もあわせて行なうと共に触媒のスラリー濃度も計測した。

#### 〔重合〕

内容積2lのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、室温でプロピレン雰囲気にてトリエチルアルミニウム0.75mmol、ジフェニルジメトキシシラン0.075mmol及び前記触媒成分[A]の前記予備処理物をチタン原子換算0.0075ミリモル(前記触媒成分[A]に換算して22.3ミリグラムに相当)を添加した。水素200mlを導入した後、70℃に昇温し、2時間のプロピレン重合を行った。重合中の圧力は7kg/cm<sup>2</sup>Gに保った。

重合終了後、生成重合体を含むスラリーを処理し、白色粉末状重合体と液相部とに分離した。乾燥後の白色粉末状重合体の収量は320.2gであり、沸とうn-ヘプタンによる抽出残率は98.4%、MIは5.8、その見掛け密度は0.44g/mlであった。一方、液相部の濃縮により溶媒可溶性重合体1.5gを得た。従つて活性は14.600g-pp

／g-触媒であり、全重合体に於けるⅡは97.9%であった。

#### 比較例1

実施例1に於いてTi触媒成分[A]の予備処理に際し、 $\alpha$ -ブチルクロライド0.5ミリモルを添加しなかったこと以外は実施例1と同様な予備処理操作を行なった。又重合は実施例1と同様に行なった。重合結果を表1に示した。

#### 実施例2～5

表-1に示したような $\alpha$ -ブチルクロライドの添加量、予備接触時の溶媒に代えた以外は実施例1と同様な操作により予備接触を行ない、またプロピレンの重合を行なった。結果を表1に示した。

#### 実施例6

##### [固体Ti触媒成分[A]の調製]

内容積2ℓの高速攪拌装置(特殊機化工業製)を十分N<sub>2</sub>置換したのち、精製灯油700ml、市販MgCl<sub>2</sub>・10g、エタノール24.2gおよび商品名エマゾール320(花王アトラス社製、ソルビタジステアレート)3gを入れ、系を攪拌下に昇温

触媒成分に代えた以外は実施例1と同様な方法で予備処理を行ない、またプロピレンの重合を行なった。結果を表2に示した。

#### 比較例2

実施例6においてTi触媒成分[A]の予備処理に際し、 $\alpha$ -ブチルクロライド0.5ミリモルを添加しなかったこと以外は実施例6と同様な方法により予備処理を行なった。又重合は実施例6と同様に行なった。重合結果を表2に示した。

#### 実施例7

##### [固体Ti触媒成分[A]の調製]

400mlのフラスコにフレーク状のMg金属6g及びn-ヘキサン100mlを加え68℃で1時間洗浄した後窒素で乾燥した。次いでケイ酸エチル52gを加え65℃にした後、 $\alpha$ -ブチルクロライド5ml中、 $\alpha$ -ブチルクロライド1g溶液0.1mlを加え、更にn-ヘキサン50ml中n-BuCl 25gからなる溶液を1時間かけて加え、該混合物の温度を70℃に6時間保った。反応終了後50℃でn-ヘキサンを洗い6回洗浄した。この様にして得られた固体7gを100mlの

し、120℃にて800rpmで30分攪拌した。高速攪拌下、内径5mmのテフロン製チューブを用いて、あらかじめ-10℃に冷却された精製灯油1ℓを張り込んである2ℓガラスフラスコ(攪拌機付)に移液した。生成固体を濾過により採取し、ヘキサンで十分洗浄したのち担体を得た。

該担体7.5gを室温で150mlの四塩化チタン中に懸濁させた後、シクロヘキサジカルボン酸ジ-n-オクチル33mlを添加し、120℃で1.5時間攪拌混合後、上澄液をデカンテーションにて除去した後、固体部を再び150mlの四塩化チタンに懸濁させ、再度130℃で1時間の攪拌混合を行った。該反応物より反応固体物を濾過にて採取し、十分な量の精製ヘキサンにて洗浄する事により固体触媒成分[A]を得た。該成分は原子換算でチタン2.6重量%、塩素60重量%、マグネシウム1.9重量%であった。

##### [Ti触媒成分[A]の予備処理]

実施例1の予備処理において、使用するTi触媒成分[A]を実施例1のTi触媒成分から上記TiCl<sub>4</sub>に懸濁した後、 $\alpha$ -ブチルクロライド5.5ミリモルを加え120℃で1時間反応させた後、デカンテーションで上澄液を除去し再度100mlのTiCl<sub>4</sub>を加えて120℃、1時間の反応を行なった。反応終了後ヘキサンを用い十分に洗浄を行なって固体Ti触媒成分[A]を調製した。該Ti触媒成分[A]の組成はチタン2.8重量%、塩素60重量%、マグネシウム1.9重量%およびフタル酸ジイソブチル11.3重量%であった。

##### [Ti触媒成分[A]の予備処理]

実施例1の予備処理において、使用するTi触媒成分[A]を実施例1のTi触媒成分から上記Ti触媒成分に代えた以外は実施例1と同様な方法で予備処理を行ない、またプロピレンの重合を行なった。結果を表2に示した。

#### 比較例3

実施例7においてTi触媒成分[A]の予備処理に際し、 $\alpha$ -ブチルクロライド0.5ミリモルを添加しなかったこと以外は実施例7と同様な方法により予備処理を行なった。又重合は実施例7と同

様に行なつた。重合結果を表2に示した。

#### 実施例8～12

実施例6において、Ti触媒成分[A]の調製に用いたシクロヘキサジカルボン酸ジn-オクチルを表3に示した電子供与体に代え、また、Ti触媒成分[A]の予備処理及びプロピレンの重合に用いたジフェニルジノトキシシランを表3に示した電子供与体に代えた以外は実施例6と同様な方法でTi触媒成分[A]の調製を行ない次いでTi触媒成分[A]の予備処理を行なつた後、プロピレンの重合を行なつた。結果を表3に示す。

#### 比較例4～8

実施例8～12においてTi触媒成分[A]の予備処理の際t-ブチルクロライドを添加しなかつたこと以外は実施例8～12と同様な方法で予備処理を行ないプロピレンの重合を行なつた。結果を表3に示す。

#### 実施例13～14

実施例1の予備処理において、使用したt-ブチルクロライドを表4の有機ハロゲン化合物に代

えた以外は実施例1と同様な方法により予備処理を行ない、また重合を行なつた。結果を表4に示した。

表1

実験例番号	予備処理の際の条件		重合結果		
	有機ハロゲン化合物の添加量[ミリモル]	不活性媒体の種類	重合活性 [g-pp/g-cat]	η <sub>sp</sub> /c [%]	BD [g/ml]
実施例1	0.5	ヘキサン	14,400	97.9	5.8
比較例1	0	ヘキサン	12,400	97.8	6.7
実施例2	0.4	ヘキサン	14,100	97.6	7.7
実施例3	1.0	ヘキサン	14,000	97.4	5.8
実施例4	1	トルエン	14,200	97.6	5.8
実施例5	1	イソデカン	14,400	97.5	6.9
					0.44

表2

実験例番号	予備処理の際の条件		重合結果		
	有機ハロゲン化合物の添加量[ミリモル]	不活性媒体の種類	重合活性 [g-pp/g-cat]	η <sub>sp</sub> /c [%]	BD [g/ml]
実施例6	0.5	ヘキサン	12,100	96.4	7.3
比較例2	0	ヘキサン	10,300	96.5	5.5
実施例7	0.5	ヘキサン	12,700	97.1	6.6
比較例3	0	ヘキサン	11,000	97.0	5.8
					0.44

表 3

実験例番号	触媒合成 触媒合成時添加 する電子供与体	予備接触の際の条件		重合結果			
		予備処理時及び 重合時添加する電子供与体	t-ブチルクロライドの 添加量[ミリモル]	重合活性 [g-pp/g-cat]	t-11 [%]	MI [dg/min]	BD [g/ml]
実施例 8	2-アリルマロン酸 ジエチル	ジフェニルジメトキシシラン	1	11,000	98.3	7.3	0.44
比較例 4	"	"	0	9,700	98.4	7.5	0.44
実施例 9	フタル酸ジn- ヘキシル	ジn-プロピルジメトキシシラン	1	12,300	97.0	7.6	0.44
比較例 5	"	"	0	10,600	97.0	5.5	0.44
実施例 10	シクロヘキセン- 4,5-ジカルボン 酸ジn-オクチル	ビストリルジメトキシシラン	1	10,700	97.0	8.9	0.44
比較例 6	"	"	0	9,300	97.1	8.9	0.44
実施例 11	フタル酸ジiso- ブチル	tert-ブチルトリエトキシ シラン	1	9,600	98.3	4.6	0.44
比較例 7	"	"	0	8,300	98.4	7.3	0.44
実施例 12	フタル酸ジiso- ブチル	2,2,6,6-テトラメチルピペリジン	1	9,100	98.1	10.2	0.44
比較例 8	"	"	0	7,900	98.3	3.9	0.43

表 4

実験番号	有機ハロゲン化合物	重合結果			
		重合活性 [g-pp/g-cat]	t-11 [%]	MI [dg/min]	BD [g/ml]
実施例 13	sec-ブチルクロライド	14,300	97.6	3.8	0.44
実施例 14	tert-ブチルクロライド	14,300	97.6	7.2	0.44
実施例 15	iso-ブチルクロライド	14,000	97.5	8.5	0.44

## 4 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の  $\alpha$ -オレフィンの重合方法における触媒調製法の 1 例を示すフローチャート図面である。

特許出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 弁理士 小田島 平 吉



外 1 名

第1図

(A) 遷移金属成分

チタン化合物

マグネシウム化合物

電子供与体

有機ハロゲン化合物

(B) 有機金属成分

有機金属化合物

(C) 第三成分

有機硅素化合物またはアミン類

オレフィン